

PAT-NO: JP362250189A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62250189 A

TITLE: CHEMICAL CLEANING AGENT

PUBN-DATE: October 31, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAMAGAWA, TADASHI

SHIMIZU, RIKA

FURUKAWA, SEIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KURITA WATER IND LTD

N/A

APPL-NO: JP61091855

APPL-DATE: April 21, 1986

INT-CL (IPC): C23G001/02, G21F009/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a chemical cleaning agent suitable for the decontamination of nuclear power apparatuses by adding hydrazine to malonic acid and oxalic acid.

CONSTITUTION: A composition contg. malonic acid, oxalic acid and hydrazine as effective components is prepd. At this time, malonic acid and oxalic acid are used in 9:1~1:9 weight ratio and the total concn. in the composition is regulated to 1~10wt%. The amount of hydrazine added is 500~5,000mg/l. The pH of the composition is adjusted to 2.5~6 with ammonium hydroxide or the like and cleaning with the composition is preferably carried out at about 80~100deg;C. The composition has high cleaning power, can decontaminate a radioactive clad, hardly corrodes metallic materials and ensures superior cleaning work efficiency at a job site.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-250189

⑤ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月31日

C 23 G 1/02
G 21 F 9/306813-4K
R-6923-2G
U-6923-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 化学洗浄剤

⑮ 特 願 昭61-91855

⑯ 出 願 昭61(1986)4月21日

⑰ 発 明 者 玉 川 忠 厚木市森の里若宮7番1号 栗田工業株式会社総合研究所内

⑱ 発 明 者 清 水 里 香 厚木市森の里若宮7番1号 栗田工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 古 川 清 治 厚木市森の里若宮7番1号 栗田工業株式会社総合研究所内

⑳ 出 願 人 栗田工業株式会社 東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

㉑ 代 理 人 弁理士 柳 原 成

明 細 書

1. 発明の名称

化学洗浄剤

2. 特許請求の範囲

(1) マロン酸、シュウ酸およびヒドラジンを有効成分として含有する組成物からなる化学洗浄剤。

(2) マロン酸とシュウ酸の配合比が重量比で(9:1)~(1:9)である特許請求の範囲第1項記載の化学洗浄剤。

(3) マロン酸およびシュウ酸の濃度が1~10重量%である特許請求の範囲第1項または第2項記載の化学洗浄剤。

(4) ヒドラジンの添加量が500~5000mg/lである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の化学洗浄剤。

(5) 組成物のpHが2.5~6である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の化学洗浄剤。

(6) 組成物が原子力機器の除染用のものである特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに

記載の化学洗浄剤。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は金属表面等の化学洗浄剤、特に原子力機器の除染に適した化学洗浄剤に関するものである。

〔従来の技術〕

原子炉一次冷却水系の機器、配管等の金属材料表面にはマグネタイト(Fe_3O_4)、ヘタマイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、ニッケルフェライト(NiFe_2O_4)などに代表される金属酸化物(クラッド)が付着する。これらの結晶格子中に、 ^{60}Co 、 ^{59}Co 、 ^{54}Mn などの放射性核種が取り込まれて蓄積し、原子力発電所従事者の被ばく量増大の原因となっている。

そのため最近では、この放射性クラッドを取り除くいわゆる除染が重要視され、特に化学洗浄剤を用いてクラッドを溶解除去する化学除染技術の研究が盛んに行われている。化学除染技術の最大のポイントは、上記のような放射性クラッドをいかに効率よく溶解除去するかにある。しかもその

腐蝕材金属に腐食損傷を与えないことが重要である。

このようなクラッド成分を除去する従来の除染技術として、シュウ酸とクエン酸アンモニウムを含む化学洗浄剤を用いるCitrox法（特公昭45-37360号）、およびシュウ酸とヒドラジンを含む化学洗浄剤を用いるシュウ酸ヒドラジン法（特開昭57-9885号）がある。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記のような従来の化学洗浄剤は、いずれも洗浄力が十分でなく、Citrox法の場合ステンレス鋼（特に鋭敏化材や鋳物）に対して腐食性が強いので、使用温度を低く、かつ時間を短くコントロールする必要がある、そのためにクラッドの溶解力が低下してしまうという問題点がある。またシュウ酸ヒドラジン法の場合は、薬剤の水に対する溶解度が低いため、現場作業性が悪いという問題点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

この発明は上記問題点を解決するためのもので、

ヒドラジンの添加量は500～5000mg/l、好ましくは1000～2500mg/l程度である。5000mg/lを越えると次第にシュウ酸ヒドラジンの溶解性が低下して好ましくない。

マロン酸、シュウ酸およびヒドラジンは予め配合したものを洗浄する系に添加して洗浄を行ってもよいが、別々に添加して配合し、組成物として使用してもよい。組成物の使用時のpHは2.5～6、好ましくは3～4.5であり、使用濃度のマロン酸およびシュウ酸の水溶液に水加ヒドラジンを添加し、さらに水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム等のpH調整剤を添加して所定pHに調整して使用するのが望ましい。

従来のシュウ酸ヒドラジン法では、所定pHになるまでシュウ酸にヒドラジンを添加していたため、ヒドラジンの添加量が5000mg/lを越えてしまい、これによりシュウ酸ヒドラジンの溶解性が低下したが、ヒドラジンの添加量を5000mg/l以下とし、溶液のpHは他のpH調整剤で調整すると、溶解性の低下は防止できる。

従来のものよりも高い洗浄力を有していて放射性クラッドの除染も可能であり、かつ金属材料に対する腐食性が小さく、現場作業性も良好で、原子力機器の除染に好適な化学洗浄剤を提供することを目的としている。

この発明は、マロン酸、シュウ酸およびヒドラジンを有効成分として含有する組成物からなる化学洗浄剤である。

マロン酸およびシュウ酸は通常は酸の形で使用されるが、場合によっては一部にアンモニウム塩、ナトリウム塩等の塩が含まれていてもよい。またヒドラジンは通常は水加ヒドラジンの形で使用されるが、場合によっては硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等の塩を用いてもよい。

マロン酸とシュウ酸の配合比は重量比で(9:1)～(1:9)、好ましくは(7:3)～(3:7)程度である。化学洗浄剤として使用するときの組成物中のこれらの酸の濃度はマロン酸とシュウ酸の合計濃度で1～10重量%、好ましくは3～7重量%程度である。

上記の化学洗浄剤は原子力発電プラント等の原子力機器その他の被洗浄物に注入し、その汚染された金属表面と接触させることにより、金属表面の付着物を洗浄除去する。洗浄温度は常温ないし各成分の分解温度の範囲の任意の温度で洗浄することができ、特に80～100℃の高温で洗浄を行うと、洗浄力は高く、また金属材料に対する腐食性は小さい。

本発明の化学洗浄剤は、酸としてマロン酸およびシュウ酸を使用し、これらとヒドラジンとを組合せ使用することにより、マロン酸またはシュウ酸のいずれか一方とヒドラジンを組合せ使用する場合よりも、酸化物の溶解性が相乗的に増大するとともに、腐食性が低減し、高温で効率的かつ安全に洗浄を行うことができる。また水溶性を高くできるため、現場で容易に溶解して洗浄液を調製することができ、さらに毒性、環境汚染性などが小さいため、現場作業性は優れている。

本発明の化学洗浄剤は、上記各成分のほかに、他の洗浄酸、助剤、腐食抑制剤等の他の成分を含

んでいてもよい。また本発明の化学洗浄剤は原子力機器の除染に適しているが、他の機器の洗浄にも使用できる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、マロン酸、シュウ酸およびヒドラジンを有効成分としたので、高い洗浄力を有して放射性クラッドの除染も可能であり、かつ金属材料に対する腐食性が小さく、現場作業性に優れているなどの効果がある。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例について説明する。

実施例 1

模擬クラッド ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) を対象に、本発明の方法による溶解性を確認した。まず3重量%のマロン酸、2重量%のシュウ酸および2000mg/lのヒドラジンを含み、水酸化アンモニウムでpH3に調整した溶液500mlをビーカーにとり、これに $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末1gを添加した。90℃恒温浴槽中に浸漬し、スターラで攪拌しながら24時間溶解試験を行った。結果を表1に示す。

比較のためにシュウ酸とクエン酸アンモニウム(2:3)の5重量%溶液を用いたCitrox法(比較例3)により同様の試験を行った結果を図面のグラフに併記する。

図面のグラフから明らかなように、実施例のものは比較例のものよりもはるかに高い洗浄速度を有することがわかる。

実施例 3

原子炉一次冷却水系機器の主要構成材である表2のステンレス鋼に対する腐食性を調べた。実施例1と同様の方法で調製したpH3のマロン酸、シュウ酸およびヒドラジンを含む溶液に、各種材質の試験片を浸漬し、90℃、24hrにおける腐食減量を測定した結果を表2に示す。表2中、鋭敏化SUS 304は600～650℃に加熱して鋭敏化したものである。

比較のために2重量%のシュウ酸および2000mg/lのヒドラジンを含み、水酸化アンモニウムでpH3に調整した溶液(比較例1)、ならびに3重量%のマロン酸および2000mg/lのヒドラジンを含み、水酸化アンモニウムでpH3に調整した溶液(比較例2)について同様の試験を行った結果を表1に併記する。

表1の結果から明らかなように、マロン酸とシュウ酸を併用することにより相乗効果が得られることがわかる。

表 1

試験液	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の溶解量(mg/l asFe)
実施例1	5100
比較例1	2100
比較例2	800

実施例 2

実施例1と同じ組成の溶液500mlに $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ の粉末1gを添加して同様の溶解試験を90℃で4時間行った結果を図面のグラフに示す。

表 2

材 質	腐食減量 mg/cm ²
SUS 304	0.05 以下
鋭敏化 SUS 304	0.05 以下
SCS 13	0.05 以下

以上の結果より、本発明の薬剤のステンレス鋼に対する腐食減量が極めて低いことがわかる。

4. 図面の簡単な説明

図面は実施例2の結果を示すグラフである。

代理人 弁理士 柳 原 成

図 面

